

POLYMER COMPOSITION FOR SCAVENGING OXYGEN

Publication number: JP3505843T

Publication date: 1991-12-19

Inventor:

Applicant:

Classification:

- International: **B65D65/40; A23L3/3436; B01D53/14; B01J20/26;**
B65D81/26; C08G69/48; C08K3/00; C08K3/10;
C08K3/16; C08L3/10; C08L77/00; B65D65/40;
A23L3/34; B01D53/14; B01J20/22; B65D81/26;
C08G69/00; C08K3/00; C08L3/00; C08L77/00; (IPC1-
7): A23L3/3436; B01D53/14; B01J20/26; B65D65/40;
C08L3/10; C08L77/00

- European: B65D81/26F2; C08G69/48; C08K3/00S; C08K3/16

Application number: JP19890507935 19890706

Priority number(s): SE19880002609 19880711

Also published as:

- WO9000578 (A1)
- EP0429476 (A1)
- US5194478 (A1)
- EP0429476 (A0)
- DK4091 (A)

[more >>](#)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP3505843T

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁 (JP)
⑪ 特許出願公表
⑫ 公表特許公報 (A)

平3-505843

⑬公表 平成3年(1991)12月19日

⑭Int.Cl.* B 01 J 20/26 A 23 L 3/3436 B 01 D 53/14	識別記号 A B	序内整理番号 2104-4G 6977-4B 8616-4D※	審査請求未請求 予備審査請求有	部門(区分) 2 (1)
--	----------------	--	--------------------	-----------------

(全 5 頁)

⑭発明の名称 酸素を捕捉するためのポリマー組成物

⑮特 願 平1-507935

⑯⑰出 願 平1(1989)7月6日

⑮翻訳文提出日 平3(1991)1月11日

⑯国際出願 PCT/SE89/00387

⑯国際公開番号 WO90/00578

⑯国際公開日 平2(1990)1月25日

優先権主張 ⑭1988年7月11日⑮スウェーデン(SE)⑯8802609-1

⑭発明者 フランドセン, エリック デンマーク国、デーカー-5260・オーデンセ・エス、シブヘイエウ
エイ・130

⑮出願人 アー／エス・ハウストルツブ・ デンマーク国、デーカー-5550・ラングスコフ、ポスト・ポツク
プラスティーク ス・24 (番地なし)

⑯代理人 弁理士 川口 義雄 外4名

⑰指定国 A T(広域特許), A U, B E(広域特許), B R, C H(広域特許), D E(広域特許), D K, F I, F R(広域特許), G B(広域特許), I T(広域特許), J P, K R, L U, L U(広域特許), N L(広域特許), N O, S E(広域特許), U S

最終頁に統く

請求の範囲

1) ガスが満たされた容器を含むシールされた包装容器中の商品の保存性を増すために酸素を捕捉するポリマー組成物であって、活性成分として分子状酸素と結合することができる金属化合物を含み、錯体を形成する性質を有する金属イオンと、該金属イオンが金属錯体として結合しているポリマーとから本質的に成る組成物。

2) 該金属化合物が、該ポリマーに由来する配位子を有する金属錯体である、請求項1記載の組成物。

3) 該ポリマーが、ポリアミドまたはコポリアミドである、請求項1記載の組成物。

4) 該金属イオンが、鉄、コバルト、ニッケル、白金族金属、パラジウム族金属、銅またはマンガンである、請求項1記載の組成物。

5) ポリマーを還流条件の間に揮発性溶媒組成物中に含まれる金属化合物によって処理して酸素を消費する能力を有する活性成分を得ることから成る、シールされた容器に添加されて該容器中に含まれる商品の保存性を増すのに適したポリマー組成物を製造する方法。

6) 該ポリマーが、ポリアミドまたはコポリアミドであ

る、請求項5記載の方法。

7) 該金属化合物が、鉄、ニッケル、コバルト、銅またはマンガンのハロゲン化物である、請求項5記載の方法。

8) 該ポリマーが、粒剤またはペレットとして形成されている、請求項5記載の方法。

9) 酸素を含むガスによって満たされた空間を有するシールされた包装容器中に含まれる商品の保存性を増す方法であって、活性成分として分子状酸素と結合することができる金属化合物を含み、そして錯体を形成する性質を有する金属イオンと、該金属イオンが金属錯体として結合しているポリマーとから本質的に成るポリマー組成物を有効に機能するように該空間と組み合わせることから成る方法。

10) 該組成物を酸素透過性の封入材中に入れて該空間中に導入する、請求項9記載の方法。

11) 該金属イオンが、鉄、コバルト、ニッケル、白金族金属、パラジウム族金属、銅またはマンガンである、請求項9記載の方法。

明細書

酸素を捕捉するためのポリマー組成物

本発明は、シールされた包装容器中に含まれる商品の保存性(持ちのよさ)を増すのに適当なポリマー組成物、該組成物を製造する方法、及び該組成物の使用方法に関する。

充填されてシールされた包装品中には、通常酸素を含むガスによって満たされている上部空間がある。包装容器が、酸素に敏感な成分、即ち酸素と反応して製品の性質または特性を変えてしまう可能性のある成分から成るかまたはこのような成分を含む製品によって充填されている場合、包装された内容物が該ガスで満たされた空間中に存在する酸素にさらされる程度ができる限り少ないことが重要である。特に、酸素に敏感な乾燥製品、例えば、コーヒー、スパイス、粉末または錠剤の形の医薬製剤などを含む包装品の場合には、製品に対する該上部空間の容積(そして結果的には酸素の量)の割合が比較的大きいことが多い。したがって、このような場合には、該上部空間中に存在する酸素を、包装製品に影響しない簡単なやり方で減少または排除することができる手段を施すことが殊に望ましい。もちろん、このような手段はまた、包装容器がシールされた後で、例

えば、包装が開かれて再シールされたとき、または包装容器が酸素に対して透過性である材料、例えば、プラスチックまたは紙／板紙で製造されている場合、上部空間に入る酸素とも反応する。

本発明の目的は、シールされた包装品の上部空間で効率的に機能するように該空間内に組み込むことができて、その結果、包装された製品が上部空間中の酸素の存在によって影響されないようにすることができる組成物を提供することである。

本発明の組成物は、該上部空間中に存在する酸素を減少または排除するのに効果的である。さらに本発明によると、透過性のカバー、例えばネット、バッグまたは類似物中に該組成物を入れ、これを放送容器に入れる。殊に、本組成物は、該前記(酸素含有)ガスで満たされた空間、即ち織して該上部空間中に導入される。

本発明は、ある種の(殊に遷移金属の)金属錯体が、酸素と結合し、そして該空間から分子状酸素を排除する能力を有するという知見、およびポリマーと開通させてこの効果を利用することに基づくものである。

これらのポリマーは無可塑性樹脂、好ましくはポリアミ

ド及びコポリアミドから成り、ここでコポリアミドとはポリアミド及び他のポリマーのコポリマーから成る。ポリアミドは、芳香族及び脂肪族でよく、例えばポリ-m-キシリレン-アジパミドまたはナイロン6、6でよい。ポリアミドの好ましいグループはMXナイロンである。これらは、m-キシリレンジアミン単独またはm-キシリレンジアミン及び総量の30%未満の量でp-キシリレンジアミンを含むキシリレンジアミン混合物と、6~10の炭素原子を有するm-脂肪族ジカルボン酸から得られる構造単位を少なくとも70モル%含むポリマーである。

これらのポリマーの例としては、ホモポリマー例えばポリ-m-キシリレンアミド、ポリ-m-キシリレンセバカミド及びポリ-m-キシリレンスペラミド、コポリマー例えばm-キシリレン/p-キシリレンアジパミドコポリマー、m-キシリレン/p-キシリレンビペラミドコポリマー及びm-キシリレン/ローキシリレンアゼラミドコポリマー、並びにこれらのホモポリマーまたはコポリマー成分及び脂肪族ジアミン例えばヘキサメチレンジアミン、環状ジアミン例えばビペラジン、芳香族ジアミン例えばロービス(2-アミノエチル)ベンゼン、芳香族ジカルボン

酸例えばテレフタル酸、ラクタム例えばヒカプロラクタム、 ω -アミノカルボン酸例えば ω -アミノヘプタン酸(haptalic acid)及び芳香族アミノカルボン酸例えばローアミノ安息香酸のコポリマーがある。

これらのMXナイロンには、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610及びナイロン11のようなポリマーを配合してもよい。

以下では本発明をポリアミドに開通して説明するが、本発明はそれに限定されない。

本発明によるポリマー組成物の効果、即ち酸素を消費するその能力は、“酸素捕捉剤”効果または単に“捕捉剤”効果と呼ばれる。この効果を達成するための必要条件の一つは活性金属錯体の生成であると理論付けられる。この活性金属錯体は、ポリマーが、金属イオンに配位結合する能力を有する基及び/または原子を含み、かつポリマーの一部または複数の鎖が、これらの基及び/または原子がこの金属イオンに対して正しい位置で存在する立体配座を達成する場合にのみ可能である。もう一つの必要条件は、活性金属錯体を形成する能力を有する金属イオンが、分子構造中で錯体の形成が可能である位置に存在すること

である。金属錯体は、ポリマー中に存在する基及び／または原子に由来するかまたはそれらから形成される配位子を有する。

活性金属錯体の効果は、配位結合する酸素分子が、高度に酸化性のイオン、例えば超酸化物または過酸化物のイオンに転換されるという点で不可逆的であると信じられる。これらの高度に酸化性のイオンは、これらを含む“有機”プラスチック相中でさらに反応する。

上に述べた理論(本発明はこれに拘束されるわけではないが、本発明を説明し得る)に関して、この理論は技術的というよりはむしろ学問的なものであること、そして主要な特徴は、酸素を含む環境が育成である应用において酸素を消費する(捕捉する)本ポリマー組成物の能力であることを略記することができる。

本発明の好ましい実施態様によれば、ポリアミドまたはコポリアミドは、以下の金属イオン: コバルト、ニッケル、鉄、パラジウム族金属、即ちルテニウム、ロジウム、パラジウム; 白金族金属、即ちオスミウム、イリジウム、白金; 銅またはマンガンの少なくとも一つと一緒に使用される。これらの中では、鉄及びコバルトが好ましく、コバルトが

本発明による方法を実施する際の揮発性溶媒組成物は、单一の溶媒または溶媒混合物(それらのすべてが揮発性である必要はない)でよい。

好ましい実施態様によれば、溶媒はエタノール、好ましくは9.6%エタノールである。

好ましくは粒状化またはペレット化されているポリマーを、揮発性組成物中に溶解されたまたはスラリー状態で懸濁された金属化合物と共に、本組成物の活性な酸素消費(捕捉)成分を生成させるのに十分な時間、還流させる。還流が行われる時間は、各々の場合に当業者によって容易に決定され、本発明にとって臨界的な意味はない。

本発明のなおもう一つの好ましい実施態様によれば、金属化合物は、上で懸濁した金属、特に鉄、コバルト及びニッケルの塩、好ましくはハロゲン化物、特に塩化物から成る。これらの金属、即ち鉄、コバルト及びニッケル、パラジウム族金属及び白金族金属は、周期表中の周期1、2及び3に属する遷移金属と呼ばれる。適切な塩の濃度は、活性成分を製造するのにかかる時間が金属塩の溶解度に対して比例的に減少するという点で溶媒組成物中の溶解度に依存する。金属化合物のアニオンは、無機、例えば塩化物でも

もっとも好ましい。

本発明の組成物中には、常用され、しかも実質的に捕捉効果に影響しない二次的な成分が存在することができる。このような成分の例は、乾燥剤、吸湿防止剤(anti-caking agent)、染料、希釈剤、充填剤などである。

本発明のもう一つの好ましい実施態様によれば、本組成物は、粒子、例えば顆粒及びペレットの形で存在する。通常は球または小さな円柱としてのペレットが、主にそれらの安定性(durability)のためにもっとも好ましい。

粒子のサイズは限りではないが、効果的な結果を得るために $0.001 \sim 0.05 \text{ cm}^3$ の範囲が好ましい。上部空間の容積に対する粒子の量は、酸素による劣化に対する商品の感受性の間数であり、一般に、上部空間中に存在する粒子の容積は、本組成物を除いた上部空間容積の1~50パーセントであるべきである。

本発明の別の目的は、本ポリマー組成物を製造する方法を提供することである。

本発明の方法は、好ましくは粒子の形のポリマーを、揮発性溶媒組成物中に溶解したまたはスラリー状態の金属化合物によって処理することから成る。

または有機、例えば酢酸若しくはステアリン酸でもよい。

実施例及び本発明による組成物の酸素捕捉剤効果を示す実験
ために行われた実験に関して、以下に本発明をさらに詳細に説明する。

実施例1

ペレットの形の500gのナイロン6.6("Ultramid", BASF)を、0.24g/mlの濃度の塩化コバルト($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)の500mlのエタノール性水溶液と共に約24時間還流した。述べた時間の間の還流の後で、ペレットを乾燥したところ、コバルトが7000ppm(平均値)の量で存在することが判明した。

実施例2

実施例1の方法を繰り返したが、ポリマー-キシリレン-アジパミド("MXD6"という名前で日本の三菱瓦斯化学株式会社によって製造・販売されているポリマー)をナイロン6.6の代わりに使用した。得られた乾燥ペレットのコバルト含量は4500ppm(平均値)に達した。溶液中の塩化コバルトの濃度及び溶液の量とポリアミドの量との間の割合を増加させることにより、15,000ppmのコバルト含量を有するナイロン6.6のペレットを実施例1に従って、そして9000ppmのコバルト含量を有するポリマー

特表平3-505843 (4)

シリレンーアジパミドのペレットを実施例2に従って製造した。実施例1及び2による乾燥されたペレットを検査したところ、ポリマーは金属イオンによって飽和されていなかった。

実施例3

0.24g/mlの濃度の金属化合物溶液(それぞれ塩化鉄及び塩化ニッケル)を用いて実施例2の方法を繰り返した。ポリマーは“M X D 6”であった。ポリアミドの量に対して溶液の量を変えることによって、種々の金属含量を有するペレットを製造した。

実施例4

実施例1の方法を繰り返したが、パラジウム族並びに白金族に属する金属即ちそれぞれルテニウム、ロジウム及びパラジウム並びにオスミウム、イリジウム及び白金の種々の塊を使用した。

本発明による組成物を含む密封シールされたカンの中の酸素含有量を測定する実験

実施例1に従って製造された7000ppmのコバルトを含むナイロン6.6から成るペレット及び実施例2に従って製造された4500ppmのコバルトを含むポリ-m-キシリレン

とによって、そして本ポリマー組成物と上部空間との接触表面を増加させることによって増加させることができる。

アジパミドから成るペレットを、二重蓋日の食器の蓋によってシールされた金属のカン中に詰めた(40g/68mlカン)。ペレットのサイズは0.01~0.02cm³でありそして上部空間の容積は33~35cm³であった。酸素含量のガスクロマトグラフの測定のためのサンプルは、充填直後、2週間後及び4週間後に上部空間から取った(1カンあたり1サンプル)。結果を表1に示す。

ポリマー	金属錫体	酸素含量 %		
		充填直後	2週間後	
			4週間後	
ポリ-m-キシリレン	Co	20.4	20.4	10.2
アジパミド				4.3
ナイロン6.6	Co	19.5	19.6	5.9
			3.4	0.3
			0.3	0.3

従来品であり、したがって本発明の範囲外である粒子状ポリマー(顆粒、ペレット)が充填されたカンから取った対応サンプルは、上部空間中の酸素含量に関して何ら変化を示さなかった。本発明によって得られる効果(表1から明らか)は、ポリマー中の金属イオン濃度を増加させること

国際調査報告	
International Application No. PCT/SE89/00382	
I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if general classification apply, indicate all) According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC C 08 L 77/00, C 08 K 3/10, B 65 B 35/19	
II. FIELDS OF SEARCHING SEARCHED DOCUMENTS Classification Codes Classification Symbols	
IPC 4 A 23 L; B 65 B; B 65 D; C 08 K; C 08 L	
DOCUMENTS WHICH WERE IDENTIFIED AS BEING RELEVANT to the extent that such documents are included in the Policy Specified	
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category: I Citation of Document, with indication where appropriate, of the related categories 1. DC, B2, 1 933 997 (ALLIED CHEMICAL CORP.) 1, 3, 4 26 February 1970 FR, 2013555 GB, 1224286 SE, 336526 2. GB, A, 1 469 396 (WHITING-POULENC INDUSTRIES) 1, 3, 4 6 April 1977 BE, 838561 NL, 2300715 FR, 2300782 DE, 2465794 LU, 74344 CH, 599284 AT, 350798 SE, 7601661 3. Chemical Abstracts, Vol. 71, (1979) 1, 2, 4, 5 abstract No 580538; Jpn. Kokai Tokkyo Koho 79 38.287 4. US, A, 4 104 466 (EISHUN TSUCHIDA ET AL) 1-4	
<small>* denotes reference of prior publications ** denotes reference of prior publications which are not cited in the art which is not considered to be relevant to the present invention # denotes reference of prior publications but published on or after the international filing date - denotes reference which shows details on principle, operation, or construction of apparatus or method claimed in the present invention *# denotes reference referring to an art publication, and, therefore, is not considered to be relevant to the present invention *- denotes publication prior to the international filing date but the publication date is not known **# denotes publication prior to the international filing date but the publication date is not known **# denotes reference of the same patent family</small>	
IV. CERTIFICATIONS Date of the actual completion of the international search 1989-09-08 International Searching Authority Swedish Patent Office Signature of International Searching Authority Barbro Nilsson	
Date of filing of the International Search Report 1989-09-14 Signature of International Examining Authority Barbro Nilsson	

Inventor Application No. PCT/SE89/00387

IN DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)		Category Document of Disclosure with respect to which reference is made to the present application Reference to Cited No.
Y	J. August 1978 NL, 7502903 DE, 2511084 FR, 2278713 GB, 1699442 JP, 50122583 JP, 50138681	
V	EP, A1, 0 083 826 (AMERICAN CAN COMPANY) 10 July 1983	9-11
V	US, A, 4 384 972 (HACHIRO NAKAMURA ET AL) 24 May 1983 A GB, 2000431 FR, 2394968 DE, 2827247 JP, 54008740 CA, 1031490 AU, 2311403 SE, 7807013 SE, 437603 JP, 54020148 JP, 54062340 JP, 54132246	9-11

Form PCT/ISA/210 (Version 06/09/1989) 1000

第1頁の続き

⑤Int. Cl.⁵B 65 D 65/40
C 08 L 3/10
77/00

識別記号

KKQ
L Q Y

序内整理番号

G
9028-3E
6770-4J
9053-4J

⑥発明者 マゾーネ, ロランド

デンマーク国、デーカー-5466・アスペルツブ、ストランドギデン・27

⑦出願人 アー／エス・ペー・エル・エム・ハウストルツブ・ホウルディング

デンマーク国、デーカー-5000・オデンセ・セー、ナエスピベイ・20